

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeine Einführung	1
Teil I	
2 Einleitung	2
2.1 Vitamin D	2
2.2 Synthese von Vitamin-D-Derivaten	4
2.3 Carbocyclisierungen	5
3 Aufgabenstellung und Syntheseplanung	8
4 Durchführung	11
4.1 D-Arabinose als Ausgangsverbindung	11
4.1.1 Herstellung des Methylglykosids	11
4.1.2 Benzylierung der verbleibenden Hydroxygruppen	12
4.1.3 Entschützung des anomeren Zentrums	13
4.1.4 Oxidation zum Lacton	14
4.1.5 Addition des Phosphorsäureesters	15
4.1.6 Versuche zur Ringöffnung	15
4.2 D-Lyxose als Ausgangsverbindung	17
4.2.1 Herstellung des Methylglykosids	17
4.2.2 Benzylierung der verbleibenden Hydroxygruppen	18
4.2.3 Entschützung des anomeren Zentrums	18
4.2.4 Oxidation zum Lacton	18
4.2.5 Direkte Addition des Phosphorsäureesters	19
4.2.6 Ringöffnung des Lactons	19
4.2.7 Tosylierung des Methylesters	20
4.2.8 Addition des Phosphorsäureesters an das Tosylat	21
4.2.9 Basenkatalysierte Cyclisierung	22
5 Zusammenfassung	24
Teil II	
6 Einleitung	26
6.1 Synthesebausteine aus Kohlenhydraten	27

6.2	Ferrier-Umlagerung.....	29
6.3	Palladium-katalysierte allylische Substitution	32
7	Aufgabenstellung und Syntheseplanung.....	38
8	Durchführung.....	42
8.1	Ferrier-Umlagerung.....	42
8.2	Einführung von Acetessigsäuremethylester	45
8.3	Einführung von Acetessigsäurebenzylester (Methylglykosid)	49
8.4	Einführung von Acetessigsäure- <i>tert</i> -butylester (Methylglykosid).....	54
8.5	Einführung von Acetessigsäurebenzylester (Benzylglykosid).....	57
8.6	Einführung von Acetessigsäure- <i>tert</i> -butylester (Benzylglykosid).....	59
8.7	Versuche zur Einführung von Nitroessigsäureethylester und Phosphonoessigsäuremethylester	59
9	Zusammenfassung und Ausblick	61
9.1	Ausblick: Ferrier-Umlagerung	62
9.2	Ausblick: Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	63
9.3	Alternative Modifikationen	64
10	Experimenteller Teil.....	66
10.1	Allgemeines.....	66
10.2	Vorschriften zur Analytik	68
10.3	Versuchsvorschriften zu Teil I.....	69
10.3.1	<i>D-arabino</i> -Konfiguration	69
10.3.2	<i>D-lyxo</i> -Konfiguration	76
10.4	Versuchsvorschriften zu Teil II.....	87
10.4.1	Methylglykoside	87
10.4.2	Benzylglykoside	102
11	Anhang	108
11.1	Abkürzungsverzeichnis	108
11.2	Verwendete Datenbanken	109
11.3	Literaturverzeichnis	109